

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-200544

(43)Date of publication of application : 18.07.2000

(51)Int.Cl.

H01J 9/02

(21)Application number : 11-003185

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 08.01.1999

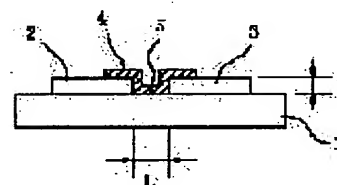
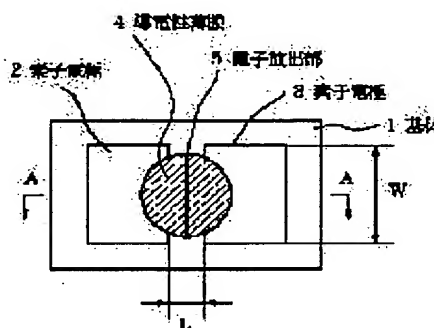
(72)Inventor : KAMISHIRO KAZUHIRO

## (54) MANUFACTURE OF ELECTRON EMITTING ELEMENT, AND MANUFACTURE OF ELECTRON SOURCE AND IMAGE FORMING DEVICE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the electron emitting characteristic by giving the organic metal included solution including the organic metal and the metal fine grain dispersant for restricting the secondary condensation of the metal fine grains to be generated by thermal decomposition of the organic metal to a substrate and forming a conductive thin film with the thermal decomposition of the organic metal solution given to the substrate.

**SOLUTION:** A surface conductive electron emitting element has a pair of element electrodes 2, 3 and a conductive thin film 4 having an electron emitting part 5 on a substrate 1. This method of manufacturing this element has a process for giving the organic metal included solution, which includes the organic metal and the metal fine grains dispersant for restricting the secondary condensation of the metal fine grains to be generated by the thermal decomposition of the organic metal, to the substrate and a process for forming the conductive thin film 4 with the thermal decomposition of the organic metal solution given to the substrate 1. As the organic metal a water-soluble metal compound is used, and especially, the organic metal compound is appropriate because it is easy to be burned.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Claims:

1. A method for manufacturing an electron-emission device having a pair of electrodes and a conductive thin film having electron emission portions on a substrate which comprises the steps of

applying an organic metal-containing solution containing a metal fine particle dispersant for controlling secondary condensation of an organic metal and a metal particle formed by thermally decomposing the organic metal on said substrate, and

forming a conductive film by thermally decomposing an organic metal solution applied onto said substrate.

2. The method according to claim 1, wherein said metal fine particle dispersant has a coordinative functional group forming a complex with a metal, and is a water soluble high molecule compound acting as a high molecule protecting a metal fine particle.

3. The method according to any one of claims 1 and 2, wherein said metal fine particle dispersant is poly (N-vinyl-2-pyrrolidone).

4. The method according to claim 1, wherein said organic metal-containing solution contains univalent lower alcohol of 1-4 carbon atoms.

5. The method according to claim 4, wherein said lower alcohol is any one of methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol and 2-butanol.

6. The method according to any one of claims 4 and 5, wherein said lower alcohol has 5-35wt% in concentration.

7. The method according to claim 1, wherein said organic metal-containing solution contains a water-soluble high-boiling point solvent having higher boiling

point than thermally decomposing temperature of said organic metal.

8. The method according to claim 7, wherein said water-soluble high-boiling point solvent is a polyhydric alcohol.

9. The method according to claim 8, wherein said polyhydric alcohol is glycerol.

10. The method according to any one of claims 1-9, wherein the step for applying said organic metal containing solution onto said substrate is preformed by an ink-jet method.

11. The method according to claim 10, wherein said ink-jet method is a bubble-jet method or piezo-jet method.

12. A method for manufacturing an electron source in which the plurality of electron emitting devices having a pair of electrodes and a conductive film having an electron emitting portion are arranged on the substrate, characterized in that

said electron-emitting devices are formed by using the method according to any one of claims 1-11.

13. The method according to claim 12, wherein in the plurality of electron emitting devices formed on the substrate, a pair of electrodes is connected in vicinity of the intersecting point of processional wirings being orthogonal each other.

14. The method of for manufacturing an image-forming apparatus in which an image-forming member and an electric source in which the plurality of electron emitting devices having a pair of electrodes and a conductive film having an electron emitting portion are arranged on the substrate is arranged oppositely each other, characterized in that

said electron emitting device is manufactured by using the method according to any one of claims 1-11.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-200544

(P2000-200544A)

(43) 公開日 平成12年7月18日 (2000.7.18)

(51) IntCl.<sup>7</sup>

H 0 1 J 9/02

識別記号

F I

H 0 1 J 9/02

テマコード\* (参考)

E

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願平11-3185

(22) 出願日

平成11年1月8日 (1999.1.8)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 神代 和浩

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 100069017

弁理士 渡辺 徳廣

(54) 【発明の名称】 電子放出素子の製造方法、および電子源と画像形成装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 良好な電子放出特性を有する電子放出素子の製造方法を提供する。

【解決手段】 基体上に一对の電極と電子放出部を有する導電性薄膜を有する電子放出素子の製造方法において、前記基体に有機金属とその有機金属の熱分解によって生成する金属微粒子の二次凝集を抑制するための金属微粒子分散剤とを含有する有機金属含有水溶液を付与する工程と、前記基体に付与された有機金属溶液を熱分解して導電性薄膜を形成する工程を有する電子放出素子の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上一対の電極と電子放出部を有する導電性薄膜を有する電子放出素子の製造方法において、前記基体に有機金属とその有機金属の熱分解によって生成する金属微粒子の二次凝集を抑制するための金属微粒子分散剤とを含有する有機金属含有水溶液を付与する工程と、前記基体に付与された有機金属溶液を熱分解して導電性薄膜を形成する工程を有することを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【請求項2】 前記金属微粒子分散剤が金属と錯形成可能な配位性官能基を有し、かつ金属微粒子の保護高分子として作用する水溶性高分子である請求項1記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項3】 前記金属微粒子分散剤がポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)である請求項1または2記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項4】 前記有機金属含有水溶液に1価で炭素数1~4の低級アルコールを含有する請求項1記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項5】 前記低級アルコールが、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-ブタノールのいずれかである請求項4記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項6】 前記低級アルコールの濃度が5~35重量%である請求項4または5記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項7】 前記有機金属含有水溶液に前記有機金属の熱分解温度よりも沸点の高い水溶性高沸点溶媒を含有する請求項1記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項8】 前記水溶性高沸点溶媒が多価アルコールである請求項7記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項9】 前記多価アルコールがグリセリンである請求項8記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項10】 前記基体に有機金属含有水溶液を付与する工程が、インクジェット法である請求項1乃至9のいずれかの項に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項11】 前記インクジェット法がバブルジェット方式あるいはピエゾジェット方式である請求項10記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項12】 基体上一対の電極と電子放出部を有する導電性薄膜を有する電子放出素子が前記基体上に複数配置されている電子源の製造方法において、前記電子放出素子を請求項1乃至11のいずれかに記載の方法により形成することを特徴とする電子源の製造方法。

【請求項13】 前記基体上に複数配置されている電子放出素子が、互いに直交する行配線と列配線の交点近傍において、前記一対の電極が接続されている請求項12記載の電子源の製造方法。

【請求項14】 基体上一対の電極と電子放出部を有する導電性薄膜を有する電子放出素子が前記基体上に複

数配置されている電子源と画像形成部材を対向して配置した画像形成装置の製造方法において、前記電子放出素子を請求項1乃至11のいずれかに記載の方法により形成することを特徴とする画像形成装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面伝導型電子放出素子、該電子放出素子を用いた電子源、該電子源を用いた画像形成装置の各々の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、電子放出素子としては大別して熱電子放出素子と冷陰極電子放出素子を用いた2種類のものが知られている。冷陰極電子放出素子には電界放出型(以下「FE型」という)、金属/絶縁層/金属型(以下「MIM型」という)や表面伝導型電子放出素子等がある。

【0003】FE型の例としては、W. P. Dyke & W. W. Dolan, "Field emission", Advance in Electron Physics, 8, 89 (1956)あるいはC. A. Spindt, "PHYSICAL Properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum cones", J. Apply. Phys., 47, 5248 (1976)等に開示されたものが知られている。

【0004】MIM型の例としては、C. A. Mead, "Operation of Tunnel-Emission Devices", J. Apply. Phys., 32, 646 (1961)等に開示されたものが知られている。

【0005】表面伝導型電子放出素子型の例としては、M. I. Elinson, "Radio Eng. Electron Pys.", 10, 1290 (1965)等に開示されたものがある。

【0006】表面伝導型電子放出素子は、基板上に形成された小面積の薄膜に、膜面に平行に電流を流すことにより、電子放出が生ずる現象を利用するものである。この表面伝導型電子放出素子としては、前記Elinson等によるSnO<sub>2</sub>薄膜を用いたもの、Au薄膜によるもの[G. Dittmer, "Thin Solid Films," 9, 317 (1972)]、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>薄膜によるもの[M. Hartwell and C. G. Fonstad, "IEEE Trans. ED Conf.", 519 (1975)]、カーボン薄膜によるもの[荒木久他、真空、第26巻、第1号、22頁(1983)等が報告されている。

【0007】これらの表面伝導型電子放出素子の典型的な例として前述のM. Hartwellの素子構成を図11に模式的に示す。同図において11は基体である。

14は導電性薄膜で、H型形状のパターンに、スパッタで形成された金属酸化物薄膜等からなり、後述の通電フォーミングと呼ばれる通電処理により電子放出部15が形成される。尚、図中の素子電極間隔L1は、0.5～1mm、W1は、0.1mmで設定されている。

【0008】従来、これらの表面伝導型電子放出素子においては、電子放出を行う前に導電性薄膜14を予め通電フォーミングと呼ばれる通電処理によって電子放出部15を形成するのが一般的であった。即ち、通電フォーミングとは前記導電性薄膜14の両端に直流電圧あるいは非常にゆっくりとした昇電圧例えば1V/min.程度を印加通電し、導電性薄膜を局所的に破壊、変形もしくは変質せしめ、電気的に高抵抗な状態にした電子放出部15を形成することである。尚、電子放出部15は導電性薄膜14の一部に亀裂が発生し、その亀裂付近から電子放出が行われる。前記通電フォーミング処理をした表面伝導型電子放出素子は、上述導電性薄膜14に電圧を印加し、素子に電流を流すことにより、上述電子放出部15より電子を放出せしめるものである。

【0009】上述の表面伝導型電子放出素子は、構造が単純で製造も容易であることから、大面積にわたる多数素子を配列形成できる利点がある。そこで、この特徴を生かせるようないろいろな応用が研究されている。例えば、荷電ビーム源、表示装置等があげられる。多数の表面伝導型電子放出素子を配列形成した例としては、後述するように、梯型配置と呼ぶ並列に表面伝導型電子放出素子を配列し、個々の素子の両端を配線（共通配線とも呼ぶ）で、それぞれ結線した行を多数行配列した電子源があげられる（例えば、特開昭64-031332号公報、特開平1-283749号公報、特開平1-257552号公報等）。

【0010】また、特に表示装置等の画像形成装置においては、近年、液晶を用いた平板型表示装置が、CRTに替わって普及してきたが、自発光型でないため、バックライトを持たなければならない等の問題点があり、自発光型の表示装置の開発が望まれてきた。自発光型表示装置としては、表面伝導型電子放出素子を多数配置した電子源と、電子源より放出された電子によって可視光を発生せしめる蛍光体とを組合わせた表示装置である画像形成装置があげられる（例えば、米国特許第5066883号）。

【0011】なお、従来、多数の表面伝導型電子放出素子より構成された電子源より電子を放出し、蛍光体を発光させる素子の選択は、上述の多数の表面伝導型電子放出素子を並列に配置し結線した配線（行方向配線と呼ぶ）、行方向配線と直交する方向に（列方向と呼ぶ）該電子源と蛍光体間の空間に配置された制御電極（グリッドと呼ぶ）と列方向配線への適当な駆動信号によるものである（例えば、特開平1-283749号公報等）。

【0012】また、表面伝導型電子放出素子の製造方法

において、大面積に有利な製造方法として、真空を用いたスパッタ法や蒸着法によらず、導電性薄膜を形成する方法が提案されている。その一例は、有機金属含有溶液をスピナーによって基体上に塗布後、所望の形状にパターンニングし、有機金属を熱分解し導電性薄膜を得る電子放出素子の製造方法である。さらに、特開平8-171850号公報においては、前記導電性薄膜の所望の形状のパターンニング工程において、リソグラフィ法を用いずバブルジェット法やピエゾジェット法等のインクジェット法によって、基体上に有機金属含有溶液の液滴を付与し、所望の形状の導電性薄膜を形成する製造方法を提案している。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、有機金属含有溶液を基体上に付与して熱分解し、金属及び金属酸化物の微粒子からなる導電性薄膜を形成した際、導電性薄膜に微粒子の集合体（以下、二次粒子と記す）が発生する場合があった。この微粒子からなる導電性薄膜に通電フォーミングを施し亀裂を形成するとき、この二次粒子に沿って亀裂が形成され、亀裂の蛇行などを生じさせるため、得られる電子放出素子の電子放出特性にバラツキが発生する場合があった。

【0014】また、前記電子放出素子を複数配置した電子源と蛍光体等の画像形成部材とを対向して配置し構成した画像形成装置においても、電子放出特性のバラツキは画像品位の低下に結び付き問題であった。

【0015】本発明は、このような問題を解決するためになされたもので、良好な電子放出特性を有する電子放出素子の製造方法、及び均一性が高く良好な複数の電子放出素子を配置した電子源の製造方法、さらには均一性が高く良好な表示品位の前記電子源と蛍光体等の画像形成部材とを対向して構成した画像形成装置の製造方法を提供することを目的としている。

【0016】また、さらには歩留りが高く安価な電子放出素子、電子源及び画像形成装置の製造方法を提供することを目的としている。

【0017】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の第一の発明は、基体上に一對の電極と電子放出部を有する導電性薄膜を有する電子放出素子の製造方法において、前記基体には有機金属とその有機金属の熱分解によって生成する金属微粒子の二次凝集を抑制するための金属微粒子分散剤とを含有する有機金属含有水溶液を付与する工程と、前記基体に付与された有機金属溶液を熱分解して導電性薄膜を形成する工程を有することを特徴とする電子放出素子の製造方法である。

【0018】本発明の第二の発明は、基体上に一對の電極と電子放出部を有する導電性薄膜を有する電子放出素子が前記基体上に複数配置されている電子源の製造方法において、前記電子放出素子を上記の方法により形成す

ることを特徴とする電子源の製造方法である。

【0019】本発明の第三の発明は、基体上に一對の電極と電子放出部を有する導電性薄膜を有する電子放出素子が前記基体上に複数配置されている電子源と画像形成部材を対向して配置した画像形成装置の製造方法において、前記電子放出素子を上記の方法により形成することを特徴とする画像形成装置の製造方法である。

【0020】前記金属微粒子分散剤は、金属と錯形成可能な配位性官能基を有し、金属微粒子の保護高分子として作用する水溶性高分子であり、例えばポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)を用いることが好ましい。

【0021】また、有機金属と金属微粒子分散剤とを含有する有機金属含有水溶液には、表面張力を調整する目的から1価で炭素数1~4の低級アルコールを含有させることが好ましく、その低級アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-ブタノールのいずれかを用いることがより好ましい。前記低級アルコールの含有濃度としては、5~35重量%の範囲が好ましい。

【0022】さらに、前記有機金属含有水溶液に金属微粒子の分散性を安定化する目的から前記有機金属の熱分解温度よりも沸点の高い水溶性溶媒を含有させることが好ましく、その水溶性高沸点溶媒としてグリセリンなどの多価アルコールを用いることがより好ましい。

【0023】前記基体に有機金属含有水溶液を付与する工程は、スピンナー等による塗布法、インクジェット法が用いられるが、好ましくはバブルジェット方式あるいはピエゾジェット方式のインクジェット法が用いられる。

【0024】本発明の基体上に一對の電極と電子放出部を有する導電性薄膜を有する電子放出素子の製造方法において、前記基体に有機金属を熱分解して導電性薄膜を形成する工程に先立ち、前記基体に付与する有機金属含有水溶液に熱分解によって生成する金属微粒子の二次凝集を抑制するための金属微粒子分散剤を含有することによって、二次粒子生成による膜密度の上昇や膜密度分布の拡大を抑制し、導電性薄膜に電子放出部を形成する工程等と与える影響を少なくし、電子放出特性を再現よく形成することができるようになる。基体に付与された有機金属含有水溶液は、スピンナーで塗布した場合は均一性の高い膜厚が得られるようになり、インクジェット法によって液滴を付与した場合は所望の形状が得られるようになる。

【0025】以上のように、本発明によれば、従来技術の課題が解決され、良好な電子放出特性を有する電子放出素子の製造方法、及び均一性が高く良好な複数の電子放出素子を配置した電子源の製造方法、さらには均一性が高く良好な表示品位の前記電子源と蛍光体等の画像形成部材を対向して構成した画像形成装置の製造方法が提供できる。

【0026】

【発明の実施の形態】本発明の特徴について説明する。本発明者は、有機金属含有水溶液を基体上に付与し熱分解する工程(焼成工程とも呼ぶ)を鋭意検討した結果、有機金属含有水溶液の焼成工程を次のように考えた。すなわち、基体に付与された有機金属含有水溶液の焼成工程は、溶媒となる水及びアルコールがその沸点の順に蒸発し、同時に有機金属が熱分解し、金属及び金属酸化物が形成する工程であるが、前記金属微粒子の二次粒子の形成は、金属微粒子が形成された際、金属微粒子の表面が金属微粒子と錯形成可能な高分子分散剤が存在すると抑制できることを発見した。また、前記二次粒子形成の抑制は、前記有機金属の熱分解温度よりも高い沸点を有し、金属微粒子分散剤に対して溶解作用を有する水溶性高沸点溶媒を前記有機金属含有水溶液に含有させ、金属微粒子と金属微粒子分散剤と水溶性高沸点溶媒との間で溶媒和を形成することによって促進される。

【0027】したがって、本発明の電子放出素子の製造方法は、基体上に一對の電極と電子放出部を有する導電性薄膜を有する電子放出素子の製造方法において、前記基体に有機金属とその有機金属の熱分解によって生成する金属微粒子の二次凝集を抑制するための金属微粒子分散剤とを含有する有機金属含有水溶液を付与する工程と、前記基体に付与された有機金属溶液を熱分解して導電性薄膜を形成する工程を有することを特徴とする。

【0028】本発明で用いられる前記の有機金属には水溶性の金属化合物が用いられ、具体的には、金属のハロゲン化合物、硝酸化合物、亜硝酸化合物、アミン錯体、有機アミン錯体等の金属塩あるいは金属錯体であって、特に有機金属化合物が焼成の容易さから適当である。

【0029】前記の有機金属化合物の例としては金属の有機酸塩を挙げることができ、その有機酸としては具体例をあげるならば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸等の炭素数1ないし4のカルボキシル基を有する酸のいずれかをあげることができる。特に酢酸、プロピオン酸が好適に用いられる。炭素数5以上の酸の金属塩では水への溶解度が低くなり、電子放出素子の製造方法において基板に付与する溶液における金属の含有量が低くなるため使用しがたくなる。

【0030】前記有機金属含有水溶液中の金属としての濃度範囲は、0.1重量%以上1重量%以下の範囲が好ましい。

【0031】本発明で用いられる前記の有機金属化合物の金属元素としては、白金、パラジウム、ルテニウム等の白金族元素、金、銀、銅、クロム、タンタル、鉄、タングステン、鉛、亜鉛、スズ等を用いることができる。

【0032】特に水に対する溶解性が良好で溶液が長期にわたり保存可能な安定性を有し、焼成の容易な有機金属化合物として、金属のエタノールアミン・カルボン酸



錯体をあげることができる。具体的には、エタノールアミンと酢酸基とパラジウムとからなる有機金属化合物が良好に用いられる。

【0033】金属微粒子分散剤としては、金属と錯形成可能な配位性官能基を有し、かつ金属微粒子の保護高分子として作用する水溶性高分子が用いられ、特に水溶性及び後述するグリセリンなどへの溶解性も考慮したポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)、ポリアクリル酸塩などを用いることが好ましい。

【0034】有機金属含有水溶液に含有される金属微粒子分散剤の含有量は、0.4～4重量%が好ましい。

【0035】前記水溶性高沸点溶媒として、好ましくはエチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコールを用いるが、この場合、有機金属として、用いる水溶性高沸点溶媒の沸点より熱分解温度の低いものを用いる。有機金属は、有機配位子の種類や構造および対イオンの種類によって熱分解温度を変えられるため、用いる水溶性高沸点溶媒によって適するものを選べば良い。

【0036】有機金属含有水溶液に含有される水溶性高沸点溶媒の含有量は、0.2～3重量%が好ましい。

【0037】また、基体に有機金属含有水溶液を付与するために、適宜前記水溶液の表面張力を変えることが好ましく、前記水溶液の表面張力は1価で炭素数1～4の低級アルコールを含有させることで変えることができる。前記低級アルコールとして、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-ブタノールのいずれかを用いることがより好ましい。前記低級アルコールの含有濃度としては、5～35重量%の範囲が好ましく用いられる。

【0038】また本発明で用いる前記有機金属含有水溶液に含有される水は、前記組成物以外の組成物として用いられ、不純物の少ない、イオン交換された蒸留水を用いることが望ましい。

【0039】前記の有機金属含有水溶液を絶縁性基板上に塗布して塗膜とした後、後述するように乾燥加熱焼成することにより有機成分が分解消失して導電性薄膜が基板上に形成される。前記の塗布手段としてはディッピング、スピン塗布、スプレー塗布等の従来公知の液体塗布手段を用いることができる。

【0040】通常、電子放出素子を作成する目的において前記の導電性薄膜は基板上の所定の位置に所定の形状として形成する必要がある。そのような導電性薄膜の部分的形成の方法としては、導電性薄膜をいったん基板上に形成した後に不要部分を除去することにより所定位置にのみ導電性薄膜を残す方法、あるいは、前記の有機金属含有水溶液の塗膜をいったん基板上に形成した後に不要な塗膜部分を除去してから加熱焼成して所定位置にのみ導電性薄膜を形成する方法あるいは、基板上の所定の位置のみに前記の有機金属含有水溶液を塗布して加熱焼成することにより所定位置にのみ導電性薄膜を形成する

方法を用いることができる。

【0041】前記の基板上の所定位置のみに有機金属含有水溶液を塗布する工程は、マスクを介してディッピング、スピン塗布、スプレー塗布等の従来公知の液体塗布手段を用いて行う工程であってもよいが、マスクを用いることなく基板上の所定の位置にのみ前記有機金属含有水溶液の液滴を付与する工程であってもよい。

【0042】上記の有機金属含有水溶液の液滴を基板に付与する手段は、液滴を形成し付与することが可能ならば任意の方法でよいが、特に微小な液滴を効率良く適度な精度で発生付与でき制御性も良好なインクジェット方式が便利である。インクジェット方式にはピエゾ素子等のメカニカルな衝撃により液滴を発生付与するものや、微小ヒータ等で液を加熱し突沸により液滴を発生付与するバブルジェット方式などがあるが、いずれの方式でも十ナノグラム程度から数十マイクログラム程度までの微小液滴を再現性良く発生し基板に付与することができる。

【0043】前記液滴付与工程においては基板上の同一位置に液滴を必ずしも一回付与するのみに限る必要はなく、液滴を複数回付与して所望量の有機金属含有水溶液を基板上に与えてもよい。液滴を基板上に独立した状態に付与するならば一般には基板上に円形かそれに近い形状の小塗膜となる。しかし基板上の付与位置を前記の円形の直径より小さい距離だけ離れた位置にずらして複数の液滴を付与することにより、連続した任意の形状の大きな塗膜を形成することが可能である。

【0044】上記手段で基板に付与された有機金属含有水溶液は乾燥、焼成工程を経て導電性無機微粒子膜とすることにより、基板上に電子放出のための無機微粒子膜を形成する。なおここで述べる微粒子膜とは複数の微粒子が集合した膜であり、微視的に微粒子が個々に分散配置した状態のみならず、微粒子が互いに隣接あるいは重なり合った状態(島状も含む)の膜をさす。また微粒子膜の粒径とは、前記状態で粒子形状が認識可能な微粒子についての径を意味する。

【0045】焼成工程は通常用いられる加熱手段を用いればよい。焼成の温度は有機金属化合物が分解して無機微粒子が生成するに充分な温度とすべきであるが、通常は150℃以上、500℃以下とする。最適な焼成時間は用いる有機金属化合物の種類、焼成雰囲気や焼成温度により変わるが、通常は2分ないし40分程度である。焼成温度は一定でもよいが、所定のプログラムにしたがって変化させてもよい。

【0046】本発明の表面伝導型電子放出素子の基本的構成について説明する。図1は、本発明の表面伝導型電子放出素子の構成を示す模式図であり、同図中(a)は平面図、(b)は断面図である。また1は基体、2と3は素子電極、4は導電性薄膜、5は電子放出部である。図2は、本発明の表面伝導型電子放出素子の構成の別な例である。

【0047】基体1としては、石英ガラス、Na等の不純物含有量を減少したガラス、青板ガラス、青板ガラスにスパッタ法等により形成した $\text{SiO}_2$ を積層したガラス基体及びアルミナ等のセラミックス及びSi基体等を用いることができる。

【0048】対向する素子電極2、3の材料としては、一般的な導体材料を用いることができる。これは例えばNi、Cr、Au、Mo、W、Pt、Ti、Al、Cu、Pd等の金属或は合金及びPd、Ag、Au、Ru $\text{O}_2$ 、Pd-Ag等の金属或は金属酸化物とガラス等から構成される印刷導体、 $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{SnO}_2$ 等の透明導電体及びポリシリコン等の半導体導体材料等から適宜選択することができる。素子電極間隔 $l$ 、素子電極長さ $W$ 、導電性薄膜4の形状等は、応用される形態等を考慮して設計される。素子電極間隔 $l$ は、好ましくは数千Åから数百 $\mu\text{m}$ の範囲とすることができ、より好ましくは素子電極間に印加する電圧等を考慮して数 $\mu\text{m}$ から数十 $\mu\text{m}$ の範囲とすることができ、素子電極長さ $W$ は、電極の抵抗値、電子放出特性を考慮して、数 $\mu\text{m}$ から数百 $\mu\text{m}$ の範囲とすることができ、素子電極2、3の膜厚 $d$ は、数百Åから数 $\mu\text{m}$ の範囲とすることができ、

【0049】尚、図1に示した構成だけでなく、基体1上に、導電性薄膜4、対向する素子電極2、3の順に積層した構成とすることもできる。

【0050】導電性薄膜4には、良好な電子放出特性を得るために、微粒子で構成された微粒子膜を用いるのが好ましい。その膜厚は、素子電極2、3へのステップカバレッジ、素子電極2、3間の抵抗値及び後述するフォーミング条件等を考慮して適宜設定されるが、通常は、数Åから数千Åの範囲とするのが好ましく、より好ましくは10Åより500Åの範囲とするのが良い。その抵抗値は、 $R_s$ が $1 \times 10^2$ から $1 \times 10^7 \Omega/\square$ の値である。なお $R_s$ は、厚さが $t$ 、幅が $w$ で長さが $l$ の薄膜の長さ方向に測定した抵抗 $R$ を、 $R = R_s (l/w)$ とおいたときに現れる値である。本明細書において、フォーミング処理については、通電処理を例に挙げて説明するが、フォーミング処理はこれに限られるものではなく、膜に亀裂を生じさせて高抵抗状態を形成する処理を含むものである。

【0051】導電性薄膜4を構成する材料は、Pd、Pt、Ru、Ag、Au、Ti、In、Cu、Cr、Fe、Zn、Sn、Ta、W、Pb等の金属の中から適宜選択される。これらの金属は、導電性薄膜材料有機金属化合物を形成する。

【0052】ここで述べる微粒子膜とは、複数の微粒子が集合した膜であり、その微細構造は、微粒子が個々に分散配置した状態あるいは微粒子が互いに隣接、あるいは重なり合った状態（いくつかの微粒子が集合し、全体として島状構造を形成している場合も含む）をとっている。微粒子の粒径は、数Åから数千Åの範囲、好ましく

は、10Åから200Åの範囲である。

【0053】電子放出部5は、導電性薄膜4の一部に形成された高抵抗の亀裂により構成され、導電性薄膜4の膜厚、膜質、材料及び後述する通電フォーミング、活性化工程に依存したものとなる。電子放出部5の内部には、数Åから数百Åの範囲の粒径の導電性微粒子が存在する場合もある。この導電性微粒子は、導電性薄膜4を構成する材料の元素の一部、あるいは全ての元素を含有するものとなる。亀裂の先端部及びその近傍の導電性薄膜4には、炭素及び炭素化合物を有する。炭素及び炭素化合物とは、例えばグラファイト（いわゆるHOPG、PG、GCを包含する。HOPGはほぼ完全なグラファイトの結晶構造、PGは結晶粒が200Å程度で結晶構造がやや乱れたもの、GCは結晶粒が20Å程度になり結晶構造の乱れがさらに大きくなったものを指す。）、非晶質カーボン（アモルファスカーボン及び、アモルファスカーボンと前記グラファイトの微結晶の混合物を指す。）であり、その膜厚は、500Å以下の範囲とするのが好ましく、300Å以下の範囲とすることがより好ましい。

【0054】上述の表面伝導型電子放出素子の製造方法としては様々な方法があるが、本発明の製造方法を図3に模式的に示す。以下、図1及び図3を参照しながら本発明の製造方法の一例について説明する。図3においても、図1に示した部位と同じ部位には図1に付した符号と同一の符号を付している。

【0055】工程-1：基体、素子電極の形成工程  
基体1を洗剤、純水および有機溶剤等を用いて充分に洗浄し、真空蒸着法、スパッタ法等により素子電極材料を堆積後、例えばフォトリソグラフィ技術を用いて基体1上に素子電極2、3を形成する（図3（a））。

【0056】工程-2：有機金属含有水溶液を基体に付与する工程

有機金属含有水溶液の液滴6をインクジェットノズル7からバブルジェット法やピエゾジェット法と呼ばれるインクジェット法によって、各素子電極及び素子電極間に付与する。（図3（b））なお、有機金属含有水溶液の基体への付与法は、スピンナーを用いた塗布法によっても良いが、この場合は所望の導電性薄膜の形態をうるため、パターンニング工程が必要となる。

【0057】工程-3：有機金属含有水溶液を熱分解し、導電性薄膜を形成する工程

工程-2で基体1に付与された有機金属含有水溶液は、基体を焼成炉やホットプレート上で、大気中等の雰囲気中で熱分解され、金属あるいは金属酸化物となる。こうして、微粒子形態の導電性薄膜が作成される。

【0058】工程-4：通電フォーミング工程  
つづいて、フォーミング工程を施す。このフォーミング工程は、パルス状の電圧を素子電極2、3間に印加通電することで、導電性薄膜4に、構造の変化した電子放出

部5が形成される(図3(d))。通電フォーミングによれば、導電性薄膜4に局部的に破壊、変形もしくは変質等の構造の変化した部位で、亀裂が形成される。

#### 【0059】工程-5：活性化工程

フォーミングを終えた素子には活性化工程と呼ばれる処理を施す。活性化工程とは、この工程により、素子電流  $I_f$ 、放出電流  $I_e$  が著しく変化する工程である。

【0060】活性化工程は、有機物質のガスを含むする雰囲気中で、パルスの印加を繰り返すことで行うことができる。この雰囲気は、十分に排気した真空中に適当な有機物質のガスを導入することによっても得られる。適当な有機物質としては、アルカン、アルケン、アルキンの脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類、フェノール、カルボン、スルホン酸等の有機酸類等を挙げることができる。この処理により、雰囲気中に存在する有機物質から、通電フォーミング工程で形成した亀裂の内側にあらたに炭素あるいは炭素化合物からなる亀裂を形成する。

#### 【0061】工程-6：安定化工程

このような工程を経て得られた電子放出素子は、安定化工程を行うことが好ましい。この工程は、真空容器内の有機物質排気する工程である。真空容器を排気する真空排気装置は、装置から発生するオイルが素子の特性に影響を与えないように、オイルを使用しないものを用いるのが好ましい。具体的には、ソープションポンプ、イオンポンプ等の真空排気装置を挙げることが出来る。

【0062】さらに真空容器内を排気するときには、真空容器全体を加熱して、真空容器内壁や、電子放出素子に吸着した有機物質分子を排気しやすくするのが好ましい。このときの加熱条件は、150～300℃で数時間以上が望ましいが、特にこの条件に限るものではなく、真空容器の大きさや形状、電子放出素子の構成などの諸条件により適宜選ばれる条件により行う。

【0063】真空容器内の圧力は極力低くすることが必要で、 $1\sim3\times10^{-7}$  Torr 以下が好ましく、さらに  $1\times10^{-8}$  Torr 以下が特に好ましい。

【0064】安定化工程を行った後の、駆動時の雰囲気は、上記安定化処理終了時の雰囲気を維持するのが好ましいが、これに限るものではなく、有機物質が充分除去されていれば、真空度自体は多少低下しても充分安定な特性を維持することが出来る。

【0065】このような真空雰囲気を採用することにより、新たな炭素あるいは炭素化合物の堆積を抑制でき、素子電流  $I_f$ 、放出電流  $I_e$  が安定する。

【0066】上記本発明の電子放出素子の構成及び製造方法は、電子放出素子を基体上に複数個形成した電子源にも適用できる。複数の電子放出素子の基体上の配列方法は、実施例で説明する単純マトリクス以外にも配置され、これに限るものではない。

【0067】次に、本発明の画像形成装置の構成、及び

製造方法を図6を用いて説明する。図6は、本発明の画像形成装置の一例を示す概略図である。図6において、67は前記本発明の電子放出素子を複数配した電子源基体、61は電子源基体67を固定したリアプレート、66はガラス基体63の内面に蛍光膜64とメタルバック65等が形成されたフェースプレートである。62は支持枠であり、該支持枠62にはリアプレート61、フェースプレート66がフリットガラス等を用いて接続されている。これらより外囲器は、例えば大気中あるいは窒素中で、400～500℃の温度範囲で10分以上焼成することで、封着して構成される。

【0068】60は本発明の電子放出素子である。68、69は前記本発明の電子放出素子の一对の素子電極と接続された行方向配線及び列方向配線である。

【0069】外囲器50は、上述の如くフェースプレート66、支持枠62、リアプレート61で構成される。リアプレート61は主に基体67の強度を補強する目的で設けられるため、基体67自体で充分な強度を持つ場合は別体のリアプレート61は不要とすることができる。即ち、基体67に直接支持枠62を封着し、フェースプレート66、支持枠62及び基体67で外囲器を構成しても良い。一方、フェースプレート66、リアプレート61間に、スペーサーと呼ばれる不図示の支持体を設置することにより、大気圧に対して充分な強度をもつ外囲器を構成することもできる。

【0070】蛍光膜64は、モノクロームの場合は蛍光体のみから構成することができる。カラーの蛍光膜の場合は、蛍光体の配列によりブラックストライプあるいはブラックマトリクスなどと呼ばれる黒色導電材と蛍光体とから構成することができる。

【0071】フェースプレート66には、さらに蛍光膜の導電性を高めるため、蛍光膜64の外側面に透明電極(不図示)を設けても良い。

【0072】次に本発明の画像形成装置の製造方法の一例について説明する。

#### 工程-1：基体、素子電極、配線などの形成工程

素子電極を電子放出素子の製造方法の工程-1と同様の方法で作成する。また、行、列配線はスクリーン印刷法や公知のフォトリソとスパッタ法などの半導体の作成法により形成する。

#### 【0073】工程-2：有機金属含有水溶液を基体に付与する工程

電子放出素子の製造方法の工程-2と同じ。

#### 【0074】工程-3：有機金属含有水溶液を熱分解し、導電性薄膜を形成する工程

電子放出素子の製造方法の工程-3と同じ。

#### 【0075】工程-4：通電フォーミング工程

工程-3を終えた基体を真空チャンバーに配置し、次に真空チャンバー内を十分に排気する。その後、電子放出素子の製造方法の工程-4と同様の処理を施す。

## 【0076】工程-5：活性化工程

真空チャンバーに前述した有機ガスを導入し、電子放出素子の製造方法の工程-5と同様の処理を施す。

## 【0077】工程-6：封着工程

前記フェースプレートと支持枠とリアプレートをフリットを介して封着し、外囲器を形成する。

## 【0078】工程-7：安定化工程

前記外囲器を不図示の排気管より充分に排気し、電子放出素子の製造方法の工程-6と同様の安定化工程を施し、最後にゲッタをフラッシュする。

【0079】以上のような本発明の画像形成装置の製造方法は、これに限るわけではなく、後述の実施例のように、外囲器を形成した後に工程-4以降を行っても良く、工程順、工程もこれに限るものではない。

## 【0080】

【実施例】以下、本発明の電子放出素子、電子源、及び画像形成装置の製造方法の実施例を、図面を用いて詳細に説明する。

## 【0081】実施例1

本発明にかかわる基本的な表面伝導型電子放出素子の構成は、図1の電子放出素子と同様である。図8は、図1と同様の電子放出素子を10個配置した基体である。なお、図1と同一の符号を用いたものは同一のものを示す。以下、順を追って製造方法の説明を図1及び図3に基づいて説明する。

## 【0082】工程-a

清浄化した青板ガラス1上に、素子電極のパターンをホトレジスト(RD-2000N-41、日立化成社製)形成し、真空蒸着法により厚さ500ÅのPtを堆積した。ホトレジストパターンを有機溶剤で溶解し、堆積膜をリフトオフし、素子電極間隔Lは30μmとした素子電極2、3を形成した。さらに純水で洗浄した。

## 【0083】工程-b

ポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)を重量濃度0.6%、2-ブロパノールを重量濃度15%、グリセリンを重量濃度1%を溶解した水溶液に、テトラモノエタノールアミン-パラジウム酢酸( $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ )をパラジウム重量濃度が約0.15%となるように溶解して黄色の溶液を得た。

【0084】上記の水溶液の液滴をバブルジェット方式のインクジェット装置(キヤノン(株)製、バブルジェットプリンタヘッドBC-01を使用)によって、工程-aで形成した素子電極及び素子電極間に4回同箇所が付与した。

【0085】図12に本実施例で用いた有機金属である前記テトラモノエタノールアミン-パラジウム酢酸の熱分解特性を表わす熱重量減少-示差温度曲線を示した。

【0086】図12より、テトラモノエタノールアミン-パラジウム酢酸の熱分解温度は120~280℃であるが、金属微粒子の分散剤として添加している本実施例

で用いたポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)の熱分解温度は300~450℃と有機金属の熱分解温度よりも高く、水溶性高沸点溶媒として添加しているグリセリンの沸点(分解温度)も290℃と有機金属の熱分解温度よりも高いことがわかる。

## 【0087】工程-c

工程-bで作成した試料を、450℃で大気中で焼成した。こうして形成されたPdOからなる微粒子構造の導電性薄膜を形成した。以上の工程により基体1上に、素子電極2、3、導電性薄膜4などを形成した。

【0088】次に、工程-cを終えた本実施例の基体を図7の真空処理装置に設置した。真空ポンプにて $1 \times 10^{-6}$  Torrの真空度まで排気した。図7の真空処理装置について説明する。図7は真空処理装置の一例を示す模式図であり、この真空処理装置はフォーミング工程、活性化工程、安定化工程を行えるだけでなく、測定評価装置としての機能をも兼ね備えている。図7においても、図1に示した部位と同じ部位には図1に付した符号と同一の符号を付している。

【0089】図7において、75は真空容器であり、76は排気ポンプである。真空容器75内には電子放出素子が配されている。即ち、1は電子放出素子を構成する基体であり、2及び3は素子電極、4は導電性薄膜、5は電子放出部である。71は電子放出素子に素子電圧Vfを印加するための電源、70は素子電極2、3間の導電性薄膜4を流れる素子電流Ifを測定するための電流計、74は素子の電子放出部より放出される放出電流Ieを捕捉するためのアノード電極である。73はアノード電極74に電圧を印加するための高圧電源、72は素子の電子放出部5より放出される放出電流Ieを測定するための電流計である。一例として、アノード電極の電圧を1kV~10kVの範囲とし、アノード電極と電子放出素子との距離Hを2mm~8mmの範囲として測定を行うことができる。また、77は活性化工程を行う際に使用する有機ガス発生源である。

【0090】真空容器75内には、不図示の真空計等の真空雰囲気下での測定に必要な機器が設けられていて、所望の真空雰囲気下での測定評価を行えるようになっている。排気ポンプ76は、ターボポンプ、ドライポンプ、イオンポンプ等からなる超高真空装置系により構成した。ここに示した電子源基体を配した真空処理装置の全体は、不図示のヒーターにより350℃まで加熱できる。

## 【0091】工程-d

つづいて、図7の真空処理装置内でフォーミング工程を施した。素子電極2、3間に通電を行うと、導電性薄膜4の部位に亀裂が形成された。通電フォーミングの電圧波形はパルス波形で、パルス波高値を0Vから0.1Vステップで増加させる電圧パルスを印加した。電圧波形のパルス幅とパルス間隔はそれぞれ1msec、10m

secとした矩形波とした。通電フォーミング処理の終了は、導電性薄膜の抵抗値が $1\text{M}\Omega$ 以上とした。

【0092】図4に本実施例で用いたフォーミング波形を示す。なお、素子電極2、3において、一方の電極を低電位として他方を高電位側として電圧は印加される。

#### 【0093】工程-e

フォーミングを終えた素子には活性化工程と呼ばれる処理を行った。活性化工程とはフォーミングで形成した高抵抗部に炭素及び炭素化合物を形成することで、素子電流 $I_f$ 、放出電流 $I_e$ が著しく変化する工程である。

【0094】活性化工程は、アセトンガスを測定装置に $1 \times 10^{-3}\text{Torr}$ 導入し、パルス波高値 $15\text{V}$ 、パルス幅 $1\text{msec}$ 、パルス間隔 $10\text{msec}$ とした矩形波のパルスの印加を20分繰返した。

【0095】図5に活性化工程で用いたパルス波形を示す。本実施例では、素子電極2、3に対して交互に低、高電位がパルス間隔毎に入れ替わるように印加した。

#### 【0096】工程-f

つづいて、安定化工程を行った。安定化工程は、真空容器内の雰囲気などに存在する有機ガスを排気し、炭素あるいは炭素化合物の堆積を抑制し、素子電流 $I_f$ 、放出電流 $I_e$ を安定させる工程である。真空容器全体を $250^\circ\text{C}$ 加熱して、真空容器内壁や電子放出素子に吸着した有機物質分子を排気した。このとき、真空度は $1 \times 10^{-6}\text{Torr}$ であった。

【0097】その後、この真空度で電子放出素子の特性を測定した。実施例、比較例とも図8の基体を各10基体ずつ上記工程を行った。実施例1の電子放出特性は、10基体の平均値で、素子電流 $I_f 2\text{mA} \pm 0.05\text{mA}$ 、放出電流 $I_e 3\mu\text{A} \pm 0.06\mu\text{A}$ であった。

【0098】特性測定後の電子放出素子の走査型電子顕微鏡観察を行った結果、導電性薄膜に二次粒子の形成は認められず、フォーミング工程によって形成した亀裂に蛇行は見られなかった。

#### 【0099】比較例1

実施例1の工程-bで金属超微粒子生成における保護高分子として機能するような水溶性高分子を用いず、以下のように行った。ポリビニルアルコールを重量濃度0.05%、2-プロパノールを重量濃度15%、エチレングリコールを重量濃度1%を溶解した水溶液に、テトラモノエタノールアミン-パラジウム酢酸( $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ )をパラジウム重量濃度が約0.15%となるように溶解して黄色の溶液を得た。

【0100】上記の水溶液の液滴をバブルジェット方式のインクジェット装置(キヤノン(株)製、バブルジェットプリンタヘッドBC-01を使用)によって、工程-aで形成した素子電極及び素子電極間に4回同箇所が付与した。

【0101】実施例1で記載したようにテトラモノエタ

ノールアミン-パラジウム酢酸の熱分解温度は $120 \sim 280^\circ\text{C}$ であるが、本比較例では金属微粒子の分散剤として作用するような水溶性高分子は添加しておらず、水溶性高沸点溶媒として添加しているエチレングリコールの沸点は $197^\circ\text{C}$ と有機金属の熱分解温度よりも充分高いとは言えない。

【0102】その他の工程を実施例1と同様に行って得られた電子放出素子の電子放出特性は、素子電流 $I_f 1.5\text{mA} \pm 0.2\text{mA}$ 、放出電流 $I_e 1.3\mu\text{A} \pm 0.15\mu\text{A}$ であった。

【0103】特性測定後の電子放出素子の走査型電子顕微鏡観察を行った結果、導電性薄膜に二次粒子の形成が認められ、フォーミング工程によって形成した亀裂は二次粒子に沿って蛇行していることを確認した。

#### 【0104】実施例2

本実施例は、画像形成装置を作成した例である。

【0105】電子源の一部の平面図を図9(a)に示す。また、一部の素子の断面図を図9(b)に示す。図において、91は基体、98はDxnに対応する行方向配線、99はDynに対応する列方向配線、94は導電性薄膜、92、93は素子電極、97は層間絶縁層である。本実施例の画像形成装置は図6と同様であるが、リアプレートとして基体を用いた。図10は、NTSC方式のテレビ信号に基づいたテレビジョン表示を行うための駆動回路の構成例である。次に、製造方法を工程順に従って具体的に説明する。

【0106】工程-1:清浄化した青板ガラス基体1上に素子電極92、93をオフセット印刷法によって作成した。素子電極間隔Lは $20\mu\text{m}$ 、素子電極の幅Wを $125\mu\text{m}$ とした。

【0107】工程-2:列配線をスクリーン印刷法で作成した。次に、厚さ $1.0\mu\text{m}$ の層間絶縁層51をスクリーン印刷法により作成した。さらに、行配線を印刷した。

【0108】工程-3:ポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)を重量濃度0.6%、2-プロパノールを重量濃度15%、エチレングリコールを重量濃度1%を溶解した水溶液に、テトラモノエタノールアミン-パラジウム酢酸( $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ )をパラジウム重量濃度が約0.15%となるように溶解して黄色の溶液を得た。

【0109】上記の水溶液の液滴をビエゾジェット法と呼ばれるインクジェット法によって、各素子電極及び素子電極間に4回同箇所が付与した。

【0110】工程-4:次にフェースプレートを形成した。フェースプレートは、ガラス基体の内面に蛍光体が配置された蛍光膜とメタルバックが形成されて構成した。蛍光体の配列は、三原色蛍光体の各蛍光体間ブラックストライブを設けた。ブラックストライブの材料としては、通常用いられている黒鉛を主成分とする材料を用

いた。これらは、いずれもスクリーン印刷法によって形成した。

【0111】工程-5：工程-1～3で形成した基体をリアプレートとして、支持枠を介してフェースプレートを封着した。支持枠には予め通排気を使用される排気管を接着した。

【0112】工程-6： $1 \times 10^{-7}$  Torrまで排気後、各配線Dxn、Dymより各素子に電圧を供給できる製造装置で、ライン毎にフォーミングを行った。フォーミングの条件は、実施例1と同様である。

【0113】工程-7： $1 \times 10^{-7}$  Torrまで排気後、アセトン $10^{-7}$  Torrまで排気管から導入し、各配線Dxn、Dymより各素子に電圧を供給できる製造装置で、線順走査を実施例1と同様のパルス電圧が各素子に印加されるように電圧を印加し、活性化工程を行った。各ライン25分間の電圧印加されたとき、各ラインとも素子電流が平均で3mAになったとき、活性化工程を終了した。

【0114】工程-8：続いて、排気管より排気を充分に行った後、250℃で3時間容器全体を加熱しながら排気した。最後にゲッタをフラッシュし、排気管を封止した。

【0115】以上のようにして作成した単純マトリクス配列の電子源を用いて構成した画像形成装置に、NTSC方式のテレビ信号に基づいたテレビジョン表示を行うための駆動回路の構成例について、図10を用いて説明する。

【0116】図10において、101は画像表示表示パネル、102は走査回路、103は制御回路、104はシフトレジスタである。105はラインメモリ、106は同期信号分離回路、107は変調信号発生器、VxおよびVaは直流電圧源である。なお、本実施例では、 $m = 150$ 、 $n = 450$ とした。

【0117】表示パネル101は、端子Dox1～Doxm、端子Doy1～Doy $n$ 、及び高圧端子Hvを介して外部の電気回路と接続している。端子Dox1～Doxmには、表示パネル内に設けられている電子源、即ち、M行N列の行列状にマトリクス配線された電子放出素子群を一行(N素子)ずつ順次駆動する為の走査信号が印加される。

【0118】端子Dy1～Dynには、前記走査信号により選択された一行の電子放出素子の各素子の出力電子ビームを制御する為の変調信号が印加される。高圧端子Hvには、直流電圧源Vaより、例えば10kVの直流電圧が供給されるが、これは電子放出素子から放出される電子ビームに蛍光体を励起するのに十分なエネルギーを付与する為の加速電圧である。

【0119】走査回路102について説明する。同回路は、内部にM個のスイッチング素子を備えたもので(図中、S1～Smで模式的に示している)ある。各スウィ

ッチング素子は、直流電圧源Vxの出力電圧もしくは0V(グランドレベル)のいずれか一方を選択し、表示パネル101の端子Dox1～Doxmと電氣的に接続される。S1～Smの各スイッチング素子は、制御回路103が出力する制御信号Tscanに基づいて動作するものであり、例えばFETのようなスイッチング素子を組み合わせることにより構成することができる。

【0120】直流電圧源Vxは、本例の場合には電子放出素子の特性(電子放出しきい値電圧)に基づき、走査されていない素子に印加される駆動電圧が電子放出しきい値電圧以下となるような一定電圧を出力するよう設定されている。

【0121】制御回路103は、外部より入力する画像信号に基づいて適切な表示が行われるように各部の動作を整合させる機能を有する。制御回路103は、同期信号分離回路106より送られる同期信号Tsyncに基づいて、各部に対してTscanおよびTsftおよびTmryの各制御信号を発生する。

【0122】同期信号分離回路106は、外部から入力されるNTSC方式のテレビ信号から同期信号成分と輝度信号成分とを分離する為の回路で、一般的な周波数分離(フィルター)回路等を用いて構成できる。同期信号分離回路106により分離された同期信号は、垂直同期信号と水平同期信号より成るが、ここでは説明の便宜上Tsync信号として図示した。前記テレビ信号から分離された画像の輝度信号成分を便宜上DATA信号と表した。該DATA信号はシフトレジスタ104に入力される。

【0123】シフトレジスタ104は、時系列的にシリアルに入力される前記DATA信号を、画像の1ライン毎にシリアル/パラレル変換するためのもので、前記制御回路103より送られる制御信号Tsftに基づいて動作する(即ち、制御信号Tsftは、シフトレジスタ104のシフトクロックであるとも言える)。シリアル/パラレル変換された画像1ライン分(電子放出素子N素子分の駆動データに相当)のデータは、Id1～IdnのN個の並列信号として前記シフトレジスタ104より出力される。

【0124】ラインメモリ105は、画像1ライン分のデータを必要時間の間だけ記憶する為の記憶装置であり、制御回路103より送られる制御信号Tmryに従って適宜Id1～Idnの内容を記憶する。記憶された内容は、I'd1～I'dnとして出力され、変調信号発生器107に入力される。変調信号発生器107は、画像データI'd1～I'dnの各々に応じて電子放出素子の各々を適切に駆動変調する為の信号源であり、その出力信号は、端子Doy1～Doy $n$ を通じて表示パネル101内の電子放出素子に印加される。

【0125】ここでは、パルス幅変調方式によって変調を行った。パルス幅変調方式を実施するに際しては、変

10

20

30

40

50



調信号発生装置 107 として、一定の波高値の電圧パルスが発生し、入力されるデータに応じて適宜電圧パルスの幅を変調するようなパルス幅変調方式の回路を用いることができる。

【0126】シフトレジスタ 104 やラインメモリ 105 は、デジタル信号式のものもアナログ信号式のものも採用できる。画像信号のシリアル／パラレル変換や記憶が所定の速度で行われれば良いからである。

【0127】このような駆動回路により、表示パネルの各電子放出素子に、容器外端子 D o x 1 ~ D o x m、D o y 1 ~ D o y n を介して電圧を印加することにより、電子放出が生ずる。

【0128】高圧端子 H v を介してメタルバック 55 に高圧を印加し、電子ビームを加速する。加速された電子は蛍光膜 54 に衝突し、発光が生じて画像が形成される。以上のような工程によって、輝度のバラツキが少なく安定な画像形成装置を再現性良く製造することができる。

【0129】

【発明の効果】本発明によれば、前述の従来技術の問題を解決し、良好な電子放出特性を有する電子放出素子の製造方法、及び均一性が高く良好な複数の電子放出素子を配置した電子源の製造方法、さらには均一性が高く良好な表示品位の前記電子源と蛍光体等の画像形成部材を対向して構成した画像形成装置の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の電子放出素子の概略の構成を示す概略図である。

【図 2】本発明の電子放出素子の他の概略の構成を示す概略図である。

【図 3】本発明の製造方法を示す工程図である。

【図 4】実施例 1 で用いた通電フォーミング波形を示す図である。

【図 5】実施例 1 の活性化工程で用いたパルス波形を示す図である。

【図 6】本発明の画像形成装置の一例を示す概略図である。

【図 7】実施例 1 で用いた真空処理装置を示す概略図である。

【図 8】実施例 1 で用いた電子放出素子のテスト基体を示す概略図である。

【図 9】実施例 3 での電子源の一部を示す概略図である。

【図 10】実施例 3 でのテレビジョン表示を行うための駆動回路の構成の一例を示すブロック図である。

【図 11】従来の電子放出素子を示す概略図である。

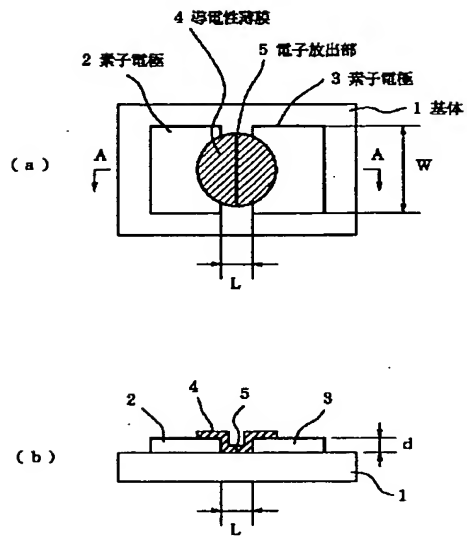
【図 12】本発明における有機金属の一例の熱分解特性を示す図である。

【符号の説明】

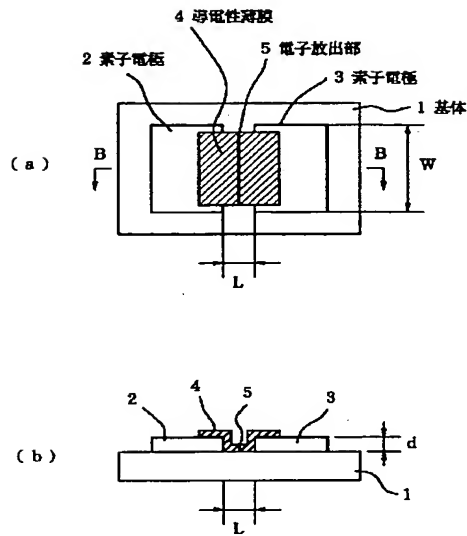
【符号の説明】

- 1 基体
- 2、3 素子電極
- 4 導電性薄膜
- 5 電子放出部
- 50 外圍器
- 60 電子放出素子
- 61 リアプレート
- 62 支持枠
- 63 ガラス基体
- 64 蛍光膜
- 65 メタルバック
- 66 フェースプレート
- 67 電子源基体
- 68 行方向配線
- 69 列方向配線
- 70 電流計
- 71 電源
- 72 電流計
- 73 高圧電源
- 74 アノード電極
- 75 真空容器
- 76 排気ポンプ
- 77 有機ガス発生源
- 91 基体
- 92、93 素子電極
- 94 導電性薄膜
- 97 層間絶縁層
- 98 D x n に対応する行方向配線
- 99 D y n に対応する列方向配線
- 101 表示パネル
- 102 走査回路
- 103 制御回路
- 104 シフトレジスタ
- 105 ラインメモリ
- 106 同期信号分離回路
- 107 変調信号発生器
- V x、V a 直流電圧源

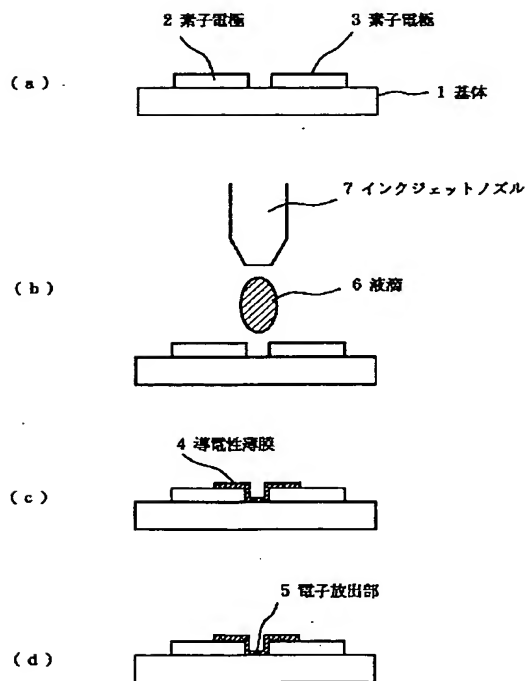
【図1】



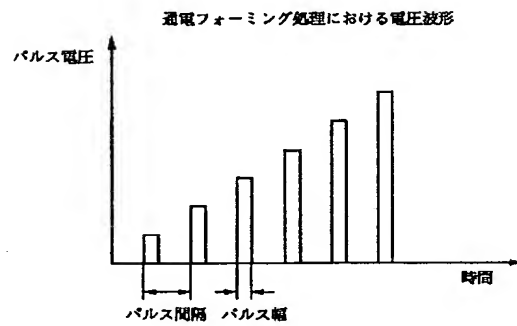
【図2】



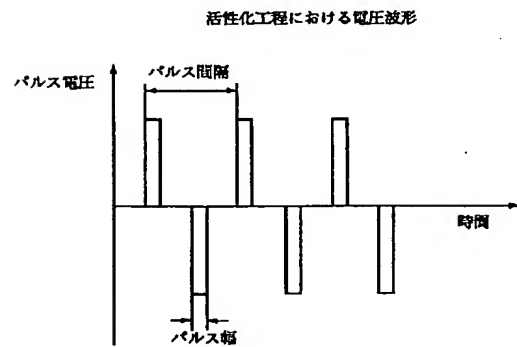
【図3】



【図4】

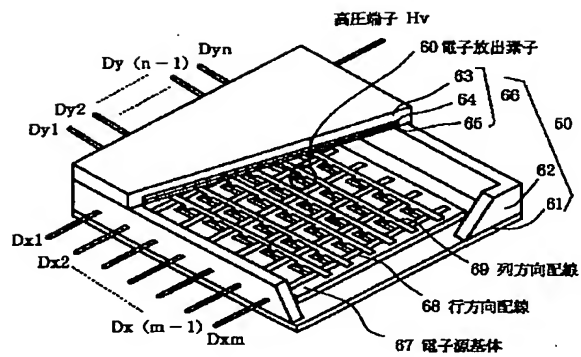


【図5】

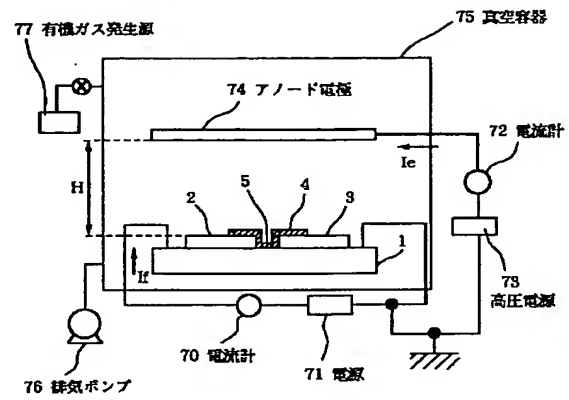




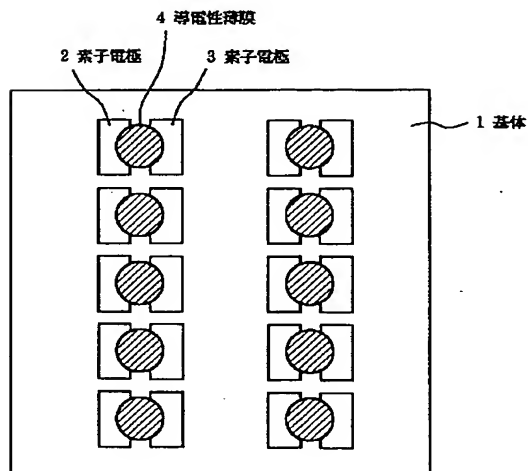
【図6】



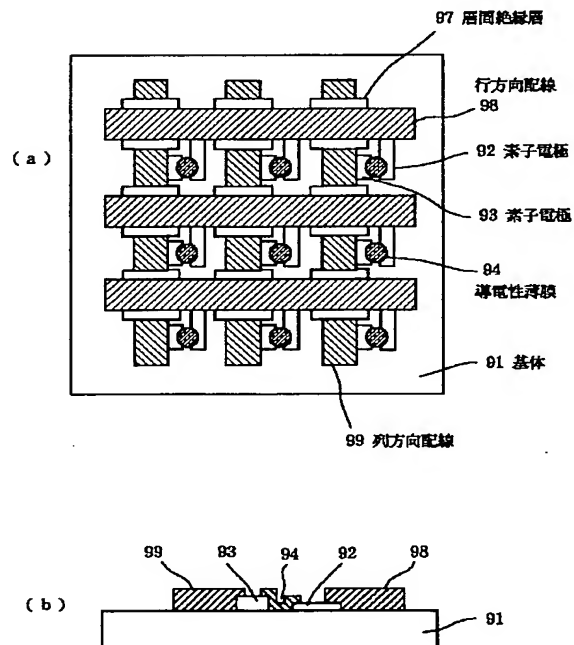
【図7】



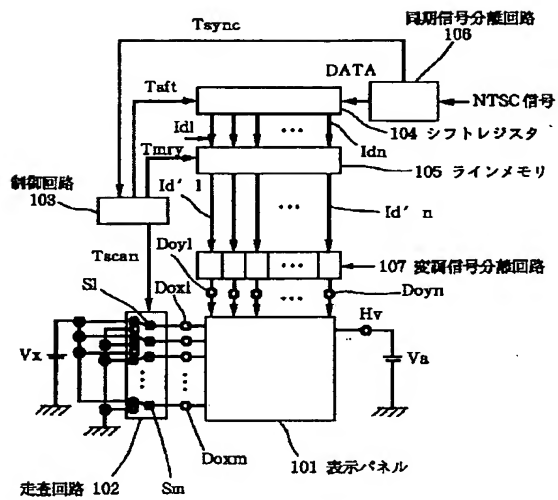
【図8】



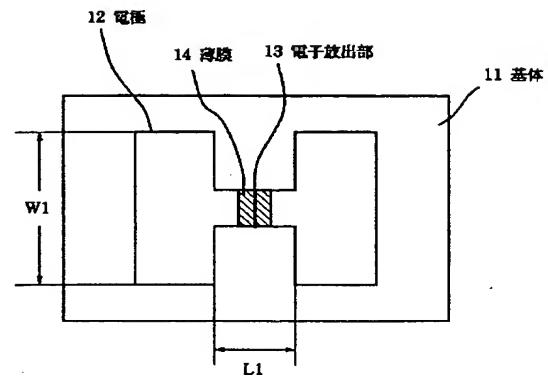
【図9】



【図10】

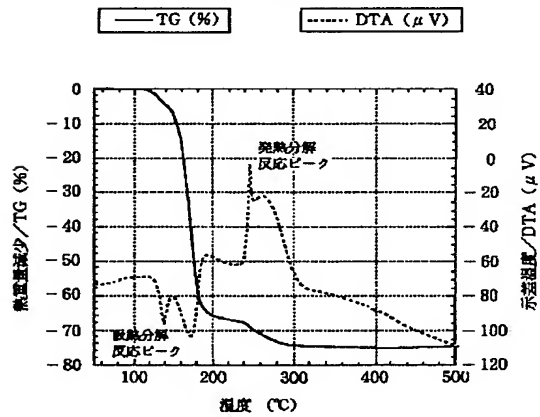


【図11】



【図12】

テトラモノエタノールアミン-パラジウム酢酸  
の熱重量減少-示差温度曲線



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

### **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.